

5-W1996-04

THERMALLY SHRINKABLE STRETCHED POLYPROPYLENE FILM

Patent number: JP2001240711
Publication date: 2001-09-04
Inventor: KANAI GEN; TAYANO TAKAO; SEZUME TADASHI
Applicant: JAPAN POLYCHEM CORP
Classification:
- international: **B29C55/02; C08F4/648; C08F210/06; C08F210/16; C08J5/18; C08L23/14; B29C55/02; C08F4/00; C08F210/00; C08J5/18; C08L23/00; (IPC1-7): C08L23/14; B29C55/02; C08F4/648; C08F210/06; C08F210/16; C08J5/18; B29K23/00; B29L7/00**
- european:
Application number: JP20000055456 20000301
Priority number(s): JP20000055456 20000301

Report a data error here

Abstract of JP2001240711

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermally shrinkable stretched polypropylene film which is prepared by using a polypropylene resin composition improved in thermal shrinkage factor, especially in low-temperature shrinkage factor. **SOLUTION:** This polypropylene film contains 50-100% crystalline propylene- α -olefin random copolymer, has an MFR of 0.5-10 g/10 min, and satisfies the equation: $T_{50} \leq 125$ deg.C [wherein T_{50} is a temperature (deg.C) at which the heat of fusion reckoned from the low-temperature side reaches 50% of the total heat of fusion ΔH_m (obtained by DSC) of the polypropylene resin composition].

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-240711

(P2001-240711A)

(43) 公開日 平成13年9月4日 (2001.9.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 L 23/14		C 0 8 L 23/14	4 F 0 7 1
B 2 9 C 55/02		B 2 9 C 55/02	4 F 2 1 0
C 0 8 F 4/648		C 0 8 F 4/648	4 J 0 0 2
210/06		210/06	4 J 0 2 8
210/16		210/16	4 J 1 0 0
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-55456 (P2000-55456)

(22) 出願日 平成12年3月1日 (2000.3.1)

(71) 出願人 596133485

日本ポリケム株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目10番1号

(72) 発明者 金井 玄

三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社材料開発センター内

(72) 発明者 田谷野 孝夫

三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社プロセス開発センター内

(74) 代理人 100106596

弁理士 河備 健二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱収縮性ポリプロピレン系延伸フィルム

(57) 【要約】

【課題】 加熱収縮率、特に低温収縮率の向上したポリプロピレン系樹脂組成物を用いた熱収縮性ポリプロピレン系延伸フィルムの提供。

【解決手段】 結晶性ポリプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体を50~100%含有し、MFR0.5~10g/10分、 $T_{50} \leq 125^{\circ}\text{C}$ (但し、 T_{50} は、DSCで求めたポリプロピレン系樹脂組成物の総融解熱量を ΔH_m としたとき、低温側から起算した融解熱量が ΔH_m の50%となる時の温度($^{\circ}\text{C}$))を満足する樹脂組成物からなる熱収縮性ポリプロピレン系延伸フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体を50~100%含有し、下記特性①及び特性②を満足する樹脂組成物からなる熱収縮性ポリプロピレン系延伸フィルム。

特性①：メルトフローレートが0.5~10g/10分であること。

特性②： $T_{50} \leq 125^{\circ}\text{C}$

(但し、 T_{50} は、示差走査型熱量計(DSC)で求めたポリプロピレン系樹脂組成物の総融解熱量を ΔH_m としたとき、低温側から起算した融解熱量が ΔH_m の50%となる時の温度($^{\circ}\text{C}$))

【請求項2】 結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体が下記特性③及び特性④を満足するプロピレンを主体とする結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体であることを特徴とする請求項1に記載の熱収縮性ポリプロピレン系延伸フィルム。

特性③：メルトフローレートが0.5~10g/10分であること。

特性④：示差走査型熱量計(DSC)で求めた主たる融解ピーク温度(T_p)が、100~145 $^{\circ}\text{C}$ の範囲にあること。

【請求項3】 結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体がプロピレン-エチレンランダム共重合体である請求項1又は2に記載の熱収縮性ポリプロピレン系延伸フィルム。

【請求項4】 結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体がメタロセン触媒により重合された共重合体である請求項1乃至3に記載の熱収縮性ポリプロピレン系延伸フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱収縮性ポリプロピレン系延伸フィルムに関し、特に低温熱収縮率の向上した熱収縮性ポリプロピレン系延伸フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリプロピレン系シュリンクフィルムは、耐熱性に優れるものの、低温収縮性が不十分であった。低温収縮性を改良するために、ポリプロピレンにプロピレン-ブテン-1共重合体を添加する方法(特公昭57-24375号公報)や石油樹脂やテルペン樹脂を添加する方法(特公昭49-99645号公報、同49-99646号公報)等が知られているが、未だその効果は不十分であり、ベースとなるポリプロピレン系樹脂の収縮性能の向上が望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、この様な状況下で、加熱収縮率、特に低温収縮率の向上したポリプロピレン系樹脂組成物を用いた熱収縮性ポリプロピレン系延伸フィルムを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するために種々の研究を重ねた結果、特定のプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体樹脂組成物を用いることにより低温収縮性が向上する熱収縮性ポリプロピレン系延伸フィルムが得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0005】すなわち、本発明は、結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体を50~100%含有し、下記特性①及び特性②を満足する樹脂組成物からなる熱収縮性ポリプロピレン系延伸フィルムである。

特性①：メルトフローレートが0.5~10g/10分であること。

特性②： $T_{50} \leq 125^{\circ}\text{C}$

(但し、 T_{50} は、示差走査型熱量計(DSC)で求めたポリプロピレン系樹脂組成物の総融解熱量を ΔH_m としたとき、低温側から起算した融解熱量が ΔH_m の50%となる時の温度($^{\circ}\text{C}$))

【0006】また、本発明は、結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体が下記特性③及び特性④を満足するプロピレンを主体とする結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体であることを特徴とする前記の熱収縮性ポリプロピレン系延伸フィルムである。

特性③：メルトフローレートが0.5~10g/10分であること。

特性④：示差走査型熱量計(DSC)で求めた主たる融解ピーク温度(T_p)が、100~145 $^{\circ}\text{C}$ の範囲にあること。

【0007】また、本発明は、結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体がプロピレン-エチレンランダム共重合体である前記の熱収縮性ポリプロピレン系延伸フィルムである。

【0008】また、本発明は、結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体がメタロセン触媒により重合された共重合体である前記の熱収縮性ポリプロピレン系延伸フィルムである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の熱収縮性ポリプロピレン系延伸フィルムは、プロピレンを主体とする結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体を含有する樹脂組成物からの延伸フィルムである。以下に組成物、延伸フィルムについて詳細に説明する。

【0010】[I] 樹脂組成物

1. 樹脂組成物の物性

(1) 特性①メルトフローレート(MFR)

本発明で用いられる樹脂組成物のMFR(230 $^{\circ}\text{C}$ 、2.16kg荷重)は、0.5~10g/10分、好ましくは1.0~10g/10分である。MFRが0.5g/10分未満では、押出し特性が悪化し、生産性が低下する場合があります、10g/10分を超えると収縮特性

が悪化したり、厚みムラが生じたりする。

【0011】(2) 特性②：融解熱量と温度の関係

本発明で用いられる樹脂組成物は、下記の式を満足することが必要である。

$$T_{50} \leq 125^{\circ}\text{C}$$

(但し、 T_{50} は、示差走査型熱量計(DSC)で求めたポリプロピレン系樹脂組成物の総融解熱量を ΔH_m としたとき、低温側から起算した融解熱量が ΔH_m の50%となる時の温度($^{\circ}\text{C}$)を示す)

好ましくは $T_{50} \leq 120^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $T_{50} \leq 115^{\circ}\text{C}$ を満足することが必要である。 T_{50} が 125°C を超えると収縮特性が悪化する。

【0012】2. 構成成分

(1) 結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体

(i) 物性

本発明で用いられるプロピレンを主体とする結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体としては、下記の特性を有するプロピレン系ランダム共重合体である。

特性③：メルトフローレート(MFR)

本発明で用いられる結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体のMFR(230°C 、 2.16kg 荷重)は、好ましくは $0.5 \sim 10\text{g}/10\text{分}$ 、更に好ましくは $1.0 \sim 10\text{g}/10\text{分}$ である。MFRが $0.5\text{g}/10\text{分}$ 未満では、押出し特性が悪化し、生産性が低下する場合があります、 $10\text{g}/10\text{分}$ を超えると収縮特性が悪化したり、厚みムラが生じたりする場合があります。

【0013】特性④：示差走査型熱量計で求めた主たる融解ピーク温度(T_p)

本発明で用いられる結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体のDSCで求めた主たる融解ピーク温度(T_p)は、好ましくは $100 \sim 145^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $100 \sim 135^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $100 \sim 125^{\circ}\text{C}$ である。融解ピーク温度(T_p)が 100°C 未満では、実質上製造が困難となる場合があります、 145°C を超えると収縮特性が不十分となる傾向がある。

【0014】(ii) 結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体中の成分

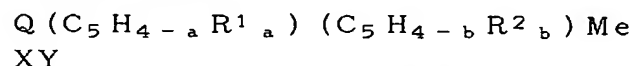
本発明で用いられる結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体のプロピレンとランダム共重合される α -オレフィンとしては、エチレン又は炭素数4~20の α -オレフィンが挙げられ、エチレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等を用いることが好ましく、特にエチレンが好ましい。

【0015】(iii) 結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体共重合体の製造

本発明で用いる結晶性プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体は、メタロセン触媒を用いて製造するのが好ましく、特に、下記の触媒成分(A)、成分(B)、

並びに、必要に応じて成分(C)からなるメタロセン触媒の存在下でプロピレンとエチレン又は炭素数4~20の α -オレフィンとをランダム共重合させることにより製造したものが好ましい。

【0016】成分(A)



[ここで、 $C_5H_4-aR^1_a$ および $C_5H_4-bR^2_b$ は、それぞれ共役五員環配位子を示し、Qは二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基であって、炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の炭化水素基を有するシリレン基または炭素数1~20の炭化水素基を有するゲルミレン基を示し、Meはジルコニウムまたはハフニウムを示し、XおよびYは、それぞれ独立して、水素、ハロゲン基、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアルキルアミド基、トリフルオロメタンスルホン酸基、炭素数1~20のリン含有炭化水素基または炭素数1~20のケイ素含有炭化水素基を示す。R¹およびR²は、共役五員環配位子上の置換基であって、それぞれ独立して、炭素数1~20の炭化水素基、ハロゲン基、アルコキシ基、ケイ素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基またはホウ素含有炭化水素基を示す。隣接する2個のR¹または2個のR²がそれぞれ結合して環を形成していてもよい。aおよびbは $0 \leq a \leq 4$ 、 $0 \leq b \leq 4$ を満足する整数である。ただし、R¹およびR²を有する2個の五員環配位子は、基Qを介しての相対位置の観点において、Meを含む平面に関して非対称である。]

【0017】Qは、上記したように、二つの共役五員環配位子 $C_5H_4-aR^1_a$ および $C_5H_4-bR^2_b$ を架橋する結合性基であって、具体的には、例えば(i)炭素数1~20、好ましくは1~6、の2価の炭化水素基、具体的には、例えばアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン等、(ロ)炭素数1~20、好ましくは1~12、の炭化水素基を有するシリレン基、(ハ)炭素数1~20、好ましくは1~12、の炭化水素基を有するゲルミレン基がある。なお、2個のQ基の両結合手間の距離は、その炭素数の如何に関わらず、Qが鎖状の場合には4原子程度以下、就中3原子以下、であることが、Qが環状基を有するものである場合は当該環状基+2原子程度以下、就中当該環状基のみであることが、それぞれ好ましい。従って、アルキレンの場合はエチレンおよびイソプロピリデン(結合手間の距離は2原子および1原子)が、シクロアルキレン基の場合はシクロヘキシレン(結合手間の距離がシクロヘキシレン基のみ)が、アルキルシリレンの場合は、ジメチルシリレン(結合手間の距離が1原子)が、それぞれ好ましい。

【0018】Meは、ジルコニウムまたはハフニウムである。

【0019】XおよびYは、それぞれ独立に、すなわち同一でも異なってもよくて、(イ)水素、(ロ)ハロゲン(フッ素、塩素、臭素またはヨウ素、好ましくは塩素)、(ハ)炭素数1~20の炭化水素基、(ニ)炭素数1~20のアルコキシ基、(ホ)炭素数1~20のアルキルアミド基、(ヘ)炭素数1~20のリン含有炭化水素基、(ト)炭素数1~20のケイ素含有炭化水素基または(チ)トリフルオロメタンスルホン酸基を示す。

【0020】R¹ およびR² は、共役五員環配位子上の置換基であって、それぞれ独立して、炭素数1~20の炭化水素基、ハロゲン基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数3~20のケイ素含有炭化水素基、炭素数2~20のリン含有炭化水素基、炭素数2~20の窒素含有炭化水素基または炭素数2~20のホウ素含有炭化水素基を示す。また、隣接する2個のR¹ 同士または2個のR² 同士がそれぞれω-一端で結合してシクロペンタジエニル基の一部と共に環を形成していてもよい。そのような場合の代表例としてはシクロペンタジエニル基上の隣接する2つのR¹ (あるいはR²) が当該シクロペンタジエニル基の二重結合を共有して縮合六員環を形成しているもの(すなわちインデニル基およびフルオレニル基)および縮合七員環を形成しているもの(すなわちアズレニル基)がある。

【0021】aおよびbは0 ≤ a ≤ 4、0 ≤ b ≤ 4を満足する整数である。

【0022】上記メタロセン化合物の非限定的な例として、下記のことを挙げるができる。なお、これらの化合物は、単に化学的名称のみで示称されているが、その立体構造が本発明で言う非対称性を持つものであることは言うまでもない。

【0023】(A1)シリレン架橋五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、例えば(1)ジメチルシリレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

(2)ジメチルシリレンビス{1-(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)}ジルコニウムジクロリド、

(3)ジメチルシリレンビス{1-(2, 4-ジメチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、(4)ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、(5)ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-フェニル-4H-アズレニル)}ジルコニウムジクロリド、(6)ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-フェニル-4H-5, 6, 7, 8-テトラヒドロアズレニル)}ジルコニウムジクロリド、(7)ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル)}ジルコニウムジクロリド、(8)ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-5, 6, 7, 8-テトラヒドロアズレニル)}ジルコニウムジクロリド、(9)ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4, 5-ベンゾインデ

ニル)}ジルコニウムジクロリド、(10)ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、(11)ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-(1-ナフチル)-4H-アズレニル)}ジルコニウムジクロリド、(12)ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-(1-ナフチル)-4H-5, 6, 7, 8-テトラヒドロアズレニル)}ジルコニウムジクロリド、(13)メチルフェニルシリレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、(14)メチルフェニルシリレンビス{1-(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)}ジルコニウムジクロリド、(15)メチルフェニルシリレンビス{1-(2, 4-ジメチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、(16)メチルフェニルシリレンビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、(17)メチルフェニルシリレンビス{1-(2-メチル-4-フェニル-4H-アズレニル)}ジルコニウムジクロリド、(18)メチルフェニルシリレンビス{1-(2-メチル-4-フェニル-4H-5, 6, 7, 8-テトラヒドロアズレニル)}ジルコニウムジクロリド、(19)メチルフェニルシリレンビス{1-(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)}ジルコニウムジクロリド、(20)メチルフェニルシリレンビス{1-(2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、(21)メチルフェニルシリレンビス{1-(2-メチル-4-(1-ナフチル)-4H-アズレニル)}ジルコニウムジクロリド、(22)メチルフェニルシリレンビス{1-(2-メチル-4-(1-ナフチル)-4H-5, 6, 7, 8-テトラヒドロアズレニル)}ジルコニウムジクロリド、(23)ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)}ジルコニウムジメチル、(24)ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)}ジルコニウムメチルクロリド、(25)ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジメチル、(26)ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-フェニル-4H-アズレニル)}ジルコニウムジメチル、(27)ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムクロロジメチルアミド、(28)ジメチルシリレンビス{1-(2-エチル-4, 5-ベンゾインデニル)}ジルコニウムジクロリド、(29)ジメチルシリレンビス{1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、(30)ジメチルシリレンビス{1-(2-エチル-4-フェニル-4H-アズレニル)}ジルコニウムジクロリド、(31)ジメチルシリレンビス{1-(2-エチル-4-フェニル-4H-5, 6, 7, 8-テトラヒドロアズレニル)}ジルコニウムジクロリド、(32)ジメチルシリ

レンビス {1-(2-エチル-4-(クロロフェニル)-4H-アズレニル)} ジルコニウムジクロリド、(33) ジメチルシリレンビス {1-(2-エチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-5, 6, 7, 8-テトラヒドロアズレニル)} ジルコニウムジクロリド、(34) ジメチルシリレン {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)} {1-(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)} ジルコニウムジクロリド、(35) ジメチルシリレン {1-(2-エチル-4-フェニル-4, 5, 6, 7, 8-ペンタヒドロアズレニル)} {1-(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)} ジルコニウムジクロリド、(36) ジメチルシリレンビス {1-(2-メチル-4, 4-ジメチル-シラ-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(37) ジメチルシリレンビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホン酸)、(38) ジメチルシリレンビス {1-(2-エチル-4-フェニルアズレニル)} ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホン酸)、(39) ジメチルシリレンビス {1-(2-エチル-4-フェニル-4, 5, 6, 7, 8-ペンタヒドロアズレニル)} ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホン酸)、(40) ジメチルシリレンビス {1-(2-エチル-4-(ペンタフルオロフェニル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、(41) ジメチルシリレンビス {1-(2-エチル-4-フェニル-7-フルオロインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(42) ジメチルシリレンビス {1-(2-エチル-4-インドリルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(43) ジメチルシリレンビス {1-(2-ジメチルボラノ-4-インドリルインデニル)} ジルコニウムジクロリド等が挙げられる。

【0024】(A2) アルキレン基で架橋した五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、例えば(1) エチレン-1, 2-ビス(1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、(2) エチレン-1, 2-ビス {1-(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(3) エチレン-1, 2-ビス {1-(2, 4-ジメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(4) エチレン-1, 2-ビス {1-(2, 4-ジメチル-4H-アズレニル)} ジルコニウムジクロリド、(5) エチレン-1, 2-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(6) エチレン-1, 2-ビス {1-(2-メチル-4-フェニル-4H-アズレニル)} ジルコニウムジクロリド、(7) エチレン-1, 2-ビス {1-(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(8) エチレン-1, 2-ビス {1-(2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル)} ジルコニウムジクロリド、(9) エチレン-1, 2-ビス {1-

{2-メチル-4-(1-ナフチル)-4H-アズレニル} } ジルコニウムジクロリド、(10) エチレン-1, 2-ビス {1-(2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル)} } ジルコニウムジクロリド等が例示される。

【0025】(A3) ゲルマニウム、アルミニウム、ホウ素、リンあるいは窒素を含む炭化水素残基で架橋した五員環配位子を有する遷移金属化合物、例えば(1) ジメチルゲルミレンビス(1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、(2) ジメチルゲルミレンビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(3) ジメチルゲルミレンビス {1-(2-メチル-4-フェニル-4H-アズレニル)} ジルコニウムジクロリド、(4) ジメチルゲルミレンビス {1-(2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル)} ジルコニウムジクロリド、(5) ジメチルゲルミレンビス {1-(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(6) メチルアルミニウムビス(1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、(7) フェニルホスフィノビス(1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、(8) エチルホラノビス(1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、(9) フェニルアミノビス(1-インデニル) ジルコニウムジクロリド等が例示される。

【0026】これらの錯体のなかで特に好ましいものは、アズレン骨格を有する錯体である。

【0027】成分(B)

成分(B)としては、イオン交換性層状珪酸塩が用いられる。イオン交換性層状珪酸塩は、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる珪酸塩化合物であり、含有するイオン交換可能なものを指称する。大部分のイオン交換性層状珪酸塩は、天然には主に粘土鉱物の主成分として産出するが、これら、イオン交換性層状珪酸塩は特に、天然産のものに限らず、人工合成物であってもよい。イオン交換性層状珪酸塩の具体例としては、例えば、白水晴雄著「粘土鉱物学」朝倉書店(1995年)、等に記載される公知の層状珪酸塩であって、ディッカイト、ナクライト、カオリナイト、アノーキサイト、メタハロイサイト、ハロイサイト等のカオリン族、クリソタイル、リザルダイト、アンチゴライト等の蛇紋石族、モンモリロナイト、ザウコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、スチープンサイト等のスメクタイト族、パーミキュライト等のパーミキュライト族、雲母、イライト、セリサイト、海緑石等の雲母族、アタパルジャイト、セピオライト、バリゴルスカイト、ベントナイト、パイロフィライト、タルク、緑泥石群が挙げられる。これらは混合層を形成していてもよい。

【0028】これらの中では、モンモリロナイト、ザウコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、

ヘクトライト、スチープンサイト、ベントナイト、テニオライト等のスメクタイト族、バーミキュライト族、雲母族が好ましい。なお、成分(B)として、水銀圧入法を測定した半径が20オングストローム以上の細孔容積が0.1cc/g未満の化合物を用いた場合には、高い重合活性が得難い傾向があるので、0.1cc/g以上、特に0.3~5cc/gのものが好ましい。また、成分(B)は特に処理を行うことなくそのまま用いることができるが、成分(B)に化学処理を施すことも好ましい。ここで化学処理とは、表面に付着している不純物を除去する表面処理と粘土の構造に影響を与える処理のいずれをも用いることができる。

【0029】具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理等が挙げられる。酸処理は表面の不純物を取り除く他、結晶構造中のAl、Fe、Mg等の陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体等を形成し、表面積や層間距離を変えることができる。イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと置換することにより、層間が拡大した状態の層状物質を得ることもできる。すなわち、嵩高いイオンが層状構造を支える支柱的な役割を担っており、ピラーと呼ばれる。また層状物質層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。

【0030】インターカレーションするゲスト化合物としては、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 等の陽イオン性無機化合物、 $Ti(OR)_4$ 、 $Zr(OR)_4$ 、 $PO(OR)_3$ 、 $B(OR)_3$ [Rはアルキル、アリール等]等の金属アルコラート、 $[Al_3O_4(OH)_2]^{7+}$ 、 $[Zr_4(OH)_{14}]^{2+}$ 、 $[Fe_3O(OCOCH_3)_6]^+$ 等の金属水酸化物イオン等が挙げられる。これらの化合物は、単一で用いても、また2種類以上共存させて用いてもよい。これらの化合物をインターカレーションする際に、 $Si(OR)_4$ 、 $Al(OR)_3$ 、 $Ge(OR)_4$ 等の金属アルコラート等を加水分解して得た重合物、 SiO_2 等のコロイド状無機化合物等を共存させることもできる。また、ピラーの例としては上記水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物等が挙げられる。成分(B)はそのまま用いてもよいし、加熱脱水処理した後用いてもよい。また、単独で用いても、上記固体の2種以上を混合して用いてもよい。

【0031】本発明において使用されるイオン交換性層状珪酸塩としては、塩類で処理される前の、イオン交換性層状珪酸塩の含有する交換可能な1族金属陽イオンの40%以上、好ましくは60%以上を、下記に示す塩類より解離した陽イオンと、イオン交換することが好ましい。このようなイオン交換を目的とした塩類処理で用い

られる塩類は、2~14族原子から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンを含有する化合物であり、好ましくは、2~14族原子から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンと、ハロゲン原子、無機酸および有機酸から成る群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンとから成る化合物であり、更に好ましくは、2~14族原子から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンと、Cl、Br、I、F、 PO_4 、 SO_4 、 NO_3 、 CO_3 、 C_2O_4 、 $OCOCH_3$ 、 $CH_3COCHCOCH_3$ 、 OC_2H_5 、 $O(NO_3)_2$ 、 $O(ClO_4)_2$ 、 $O(SO_4)$ 、 OH 、 O_2Cl_2 、 OC_2H_5 、 $OCOH$ 、 $OCOCH_2CH_3$ 、 $C_2H_4O_4$ および $C_6H_5O_7$ から成る群より選ばれる少なくとも一種の陰イオンとからなる化合物である。

【0032】具体的には、 $CaCl_2$ 、 $CaSO_4$ 、 CaC_2O_4 、 $Ca(NO_3)_2$ 、 $Ca_3(C_6H_5O_7)_2$ 、 $MgCl_2$ 、 $MgBr_2$ 、 $MgSO_4$ 、 $Mg(PO_4)_2$ 、 $Mg(ClO_4)_2$ 、 MgC_2O_4 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Mg(OCOCH_3)_2$ 、 $MgC_4H_4O_4$ 、 $Sc(OCOCH_3)_2$ 、 $Sc_2(CO_3)_3$ 、 $Sc_2(C_2O_4)_3$ 、 $Sc(NO_3)_3$ 、 $Sc_2(SO_4)_3$ 、 ScF_3 、 $ScCl_3$ 、 $ScBr_3$ 、 ScI_3 、 $Y(OCOCH_3)_3$ 、 $Y(CH_3COCHCOCH_3)_3$ 、 $Y_2(CO_3)_3$ 、 $Y_2(C_2O_4)_3$ 、 $Y(NO_3)_3$ 、 $Y(ClO_4)_3$ 、 YPO_4 、 $Y_2(SO_4)_3$ 、 YF_3 、 YCl_3 、 $La(OCH_3)_3$ 、 $La(CH_3COCHCOCH_3)_3$ 、 $La_2(CO_3)_3$ 、 $La(NO_3)_3$ 、 $La(ClO_4)_3$ 、 $La_2(C_2O_4)_3$ 、 $LaPO_4$ 、 $La_2(SO_4)_3$ 、 LaF_3 、 $LaCl_3$ 、 $LaBr_3$ 、 LaI_3 、 $Sm(OCOCH_3)_3$ 、 $Sm(CH_3COCHCOCH_3)_3$ 、 $Sm_2(CO_3)_3$ 、 $Sm(NO_3)_3$ 、 $Sm(ClCO_4)_3$ 、 $Sm_2(C_2O_4)_3$ 、 $SmPO_4$ 、 $Sm_2(SO_4)_3$ 、 SmF_3 、 $SmCl_3$ 、 $SmBr_3$ 、 SmI_3 、 $Yb(OCOCH_3)_3$ 、 $Yb(NO_3)_3$ 、 $Yb(ClO_4)_3$ 、 $Yb(C_2O_4)_3$ 、 $Yb(SO_4)_3$ 、 YbF_3 、 $YbCl_3$ 、 $Ti(OCOCH_3)_4$ 、 $Ti(CO_3)_2$ 、 $Ti(NO_3)_4$ 、 $Ti(SO_4)_2$ 、 TiF_4 、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 、 $Zr(OCOC H_3)_4$ 、 $Zr(CO_3)_2$ 、 $Zr(NO_3)_4$ 、 $Zr(SO_4)_2$ 、 ZrF_4 、 $ZrCl_4$ 、 $ZrBr_4$ 、 ZrI_4 、 $ZrOCl_2$ 、 $ZrO(NO_3)_2$ 、 $ZrO(ClO_4)_2$ 、 $ZrO(SO_4)$ 、 $Hf(OCOCH_3)_4$ 、 $Hf(CO_3)_2$ 、 $Hf(NO_3)_4$ 、 $Hf(SO_4)_2$ 、 $HfOCl_2$ 、 HfF_4 、 $HfCl_4$ 、 $HfBr_4$ 、 HfI_4 、 $V(CH_3COCHCOCH_3)_3$ 、 $VOSO_4$ 、 $VOCl_3$ 、 VCl_3 、 VCl_4 、 VBr_3 、 $Nb(CH_3COCHCOCH_3)_5$ 、

$\text{Nb}_2(\text{CO}_3)_5$ 、 $\text{Nb}(\text{NO}_3)_5$ 、 $\text{Nb}_2(\text{SO}_4)_5$ 、 ZrF_5 、 ZrCl_5 、 NbBr_5 、 NbI_5 、 $\text{Ta}(\text{OCOCH}_3)_5$ 、 $\text{Ta}_2(\text{CO}_3)_5$ 、 $\text{Ta}(\text{NO})_5$ 、 $\text{Ta}_2(\text{SO}_4)_5$ 、 TaF_5 、 TaCl_5 、 TaBr_5 、 TaI_5 、 $\text{Cr}(\text{OOCH}_3)_2$ 、 OH 、 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ 、 CrPO_4 、 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CrO_2Cl_2 、 CrF_3 、 CrCl_3 、 CrBr_3 、 CrI_3 、 MoOC_2Cl_4 、 MoCl_3 、 MoCl_4 、 MoCl_5 、 MoF_6 、 MoI_2 、 WCl_4 、 WCl_6 、 WF_6 、 WBr_5 、 $\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnO 、 $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ 、 MnF_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 、 MnI_2 、 $\text{Fe}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 FeCO_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 、 FePO_4 、 FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeF_3 、 FeCl_3 、 FeBr_3 、 FeI_2 、 $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 、 $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 CoCO_3 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 CoC_2O_4 、 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CoSO_4 、 CoF_2 、 CoCl_2 、 CoBr_2 、 CoI_2 、 NiCO_3 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 NiC_2O_4 、 $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ 、 NiSO_4 、 NiCl_2 、 NiBr_2 、 $\text{Pb}(\text{OCOCCH}_3)_4$ 、 $\text{Pb}(\text{OOCH}_3)_2$ 、 PbCO_3 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 PbSO_4 、 PbHPO_4 、 $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 、 PbF_2 、 PbCl_2 、 PbBr_2 、 PbI_2 、 CuI_2 、 CuBr_2 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuC_2O_4 、 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 、 CuSO_4 、 $\text{Cu}(\text{OOCH}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OOCH}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 ZnCO_3 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 ZnSO_4 、 ZnF_2 、 ZnCl_2 、 ZnBr_2 、 ZnI_2 、 $\text{Cd}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{OOCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 、 CdSO_4 、 CdF_2 、 CdCl_2 、 CdBr_2 、 CdI_2 、 AlF_3 、 AlCl_3 、 AlBr_3 、 AlI_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 AlPO_4 、 GeCl_4 、 GeBr_4 、 GeI_4 、 $\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ 、 SnF_4 、 SnCl_4 、 SnBr_4 、 SnI_4 等が挙げられる。酸処理は表面の不純物を除くほか、結晶構造のAl、Fe、Mg等の陽イオンの一部または全部を溶出させることができる。

【0033】酸処理で用いられる酸は、好ましくは塩酸、硫酸、硝酸、シュウ酸、リン酸、酢酸から選択される。処理に用いる塩類および酸は、2種以上であってもよい。塩類処理と酸処理を組み合わせる場合において

は、塩類処理を行った後、酸処理を行う方法、酸処理を行った後、塩類処理を行う方法、および塩類処理と酸処理を同時に行う方法がある。

【0034】塩類および酸による処理条件は、特に制限されないが、通常、塩類および酸濃度は、0.1～30重量%、処理温度は室温～沸点、処理時間は、5分～24時間の条件を選択して、イオン交換性層状珪酸塩に含有される少なくとも一種の化合物の少なくとも一部を溶出する条件で行うことが好ましい。また、塩類および酸は、一般的には水溶液で用いられる。

【0035】本発明では、好ましくは上記塩類処理および/または酸処理を行うが、処理前、処理間、処理後に粉碎や造粒等で形状制御を行ってもよい。また、アルカリ処理や有機物処理などの化学処理を併用してもよい。これらイオン交換性層状珪酸塩には、通常吸着水および層間水が含まれる。本発明においては、これらの吸着水および層間水を除去して成分(B)として使用するのが好ましい。

【0036】ここで吸着水とは、イオン交換性層状珪酸塩化合物粒子の表面あるいは結晶破面に吸着された水で、層間水は結晶の層間に存在する水である。本発明では、加熱処理によりこれらの吸着水および/または層間水を除去して使用することができる。イオン交換性層状珪酸塩の吸着水および層間水の加熱処理方法は特に制限されないが、加熱脱水、気体流通下の加熱脱水、減圧下の加熱脱水および有機溶媒との共沸脱水等の方法が用いられる。加熱の際の温度は、イオン交換性層状珪酸塩および層間イオンの種類によるために一概に規定できないが、層間水が残存しないように、100℃以上、好ましくは150℃以上であるが、構造破壊を生じるような高温条件(加熱時間にもよるが例えば800℃以上)は好ましくない。また、空気流通下での加熱等の架橋構造を形成させるような加熱脱水方法は、触媒の重合活性が低下し、好ましくない。加熱時間は0.5時間以上、好ましくは1時間以上である。その際、除去した後の成分(B)の水分含有率が、温度200℃、圧力1mmHgの条件下で2時間脱水した場合の水分含有率を0重量%とした時、3重量%以下、好ましくは1重量%以下であることが好ましい。

【0037】以上のように、本発明において、成分(B)として、特に好ましいものは、塩類処理および/または酸処理を行って得られた、水分含有率が1重量%以下の、イオン交換性層状珪酸塩である。また成分(B)は、平均粒径が5μm以上の球状粒子を用いるのが好ましい。より好ましくは、平均粒径が10μm以上の球状粒子を用いる。更に好ましくは平均粒径が10μm以上100μm以下の球状粒子を用いる。ここでいう平均粒径は、粒子の光学顕微鏡写真(倍率100倍)を画像処理して算出した数平均の粒径で表す。また(B)成分は、粒子の形状が球状であれば天然物あるいは市販

品をそのまま使用してもよいし、粒径、分径、分別等により粒子の形状および粒径を制御したものを用いてもよい。

【0038】ここで用いられる造粒法は例えば攪拌造粒法、噴霧造粒法、転動造粒法、ブリケットティング、コンパクティング、押出造粒法、流動層造粒法、乳化造粒法、液中造粒法、圧縮成型造粒法等が挙げられるが成分(B)を造粒することが可能な方法であれば特に限定されない。造粒法として好ましくは、攪拌造粒法、噴霧造粒法、転動造粒法、流動層造粒法が挙げられ、特に好ましくは攪拌造粒法、噴霧造粒法が挙げられる。尚、噴霧造粒を行う場合、原料スラリーの分散媒として水あるいはメタノール、エタノール、クロロホルム、塩化メチレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の有機溶媒を用いる。好ましくは水を分散媒として用いる。球状粒子が得られる噴霧造粒の原料スラリー液の成分(B)の濃度は0.1~70%、好ましくは1~50%、特に好ましくは5~30%である。球状粒子が得られる噴霧造粒の熱風の入り口の温度は、分散媒により異なるが、水を例にとると80~260℃、好ましくは100~220℃で行う。

【0039】また造粒の際に有機物、無機溶媒、無機塩、各種バインダーを用いてもよい。用いられるバインダーとしては例えば砂糖、デキストロース、コーンシロップ、ゼラチン、グルー、カルボキシメチルセルロース類、ポリビニルアルコール、水ガラス、塩化マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸マグネシウム、アルコール類、グリコール、澱粉、カゼイン、ラテックス、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、タール、ピッチ、アルミナゾル、シリカゲル、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ等が挙げられる。

【0040】上記のように得られた球状粒子は、重合工程での破碎や微粉の抑制をするためには0.2MPa以上の圧縮破壊強度を有することが好ましい。このような粒子強度の場合には、特に予備重合を行う場合に、粒子性状改良効果が有効に発揮される。

【0041】成分(C)

成分(C)は、有機アルミニウム化合物である。本発明で成分(C)として用いられる有機アルミニウム化合物は、一般式 $(AlR^4_nX_{3-n})_m$ で示される化合物が適当である。本発明ではこの式で表される化合物を単独で、複数種混合してあるいは併用して使用することができることは言うまでもない。また、この使用は触媒調製時だけでなく、予備重合あるいは重合時にも可能である。この式中、 R^4 は炭素数1~20の炭化水素基を示し、Xは、ハロゲン、水素、アルコキシ基、アミノ基を示す。nは1~3の、mは1~2の整数である。 R^4 としてはアルキル基が好ましく、またXは、それがハロゲンの場合には塩素が、アルコキシ基の場合には炭素数1~8のアルコキシ基が、アミノ基の場合には炭素数1~

8のアミノ基が、好ましい。したがって、好ましい化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリノルマルプロピルアルミニウム、トリノルマルブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウム、トリノルマルオクチルアルミニウム、トリノルマルデシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムジメチルアミド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムクロライド等が挙げられる。これらのうち、好ましくは、 $m=1$ 、 $n=3$ のトリアルキルアルミニウムおよびジアルキルアルミニウムヒドリドである。さらに好ましくは、 R^4 が炭素数1~8であるトリアルキルアルミニウムである。

【0042】触媒の形成

上記のプロピレン系重合体を製造する際に用いられる触媒としては、上記の成分(A)、成分(B)ならびに必要に応じて用いられる成分(C)からなる触媒を、重合槽内であるいは重合槽外で、重合させるべきモノマーの存在下あるいは不存在下に接触させることにより調整することができる。また、上記触媒は、オレフィンの存在下で予備重合を行ったものであっても良い。予備重合に用いられるオレフィンとしては、プロピレン、エチレン、1-ブテン、3-メチルブテン-1、スチレン、ジビニルベンゼン等が用いられるが、これらと他のオレフィンとの混合物であっても良い。上記触媒の調整において使用される成分(A)、成分(B)、成分(C)の使用量は任意の比で使用することができる。

【0043】(b)重合

本発明に用いるプロピレン系重合体の重合は、成分(A)、成分(B)、並びに必要に応じて成分(C)からなる触媒とプロピレンとエチレンまたは炭素数4~20の α -オレフィンとを混合接触させることにより行われる。反応系中の各モノマーの量比は経時的に一定である必要はなく、各モノマーを一定の混合比で供給することも便利であるし、供給するモノマーの混合比を経時的に変化させることも可能である。また、共重合反応比を考慮してモノマーのいずれかを分割添加することもできる。

【0044】重合様式は、触媒成分と各モノマーが効率よく接触するならば、あらゆる様式の方法を採用することができる。具体的には、不活性溶媒を用いるスラリー法、不活性溶媒を実質的に用いずプロピレンを溶媒として用いるバルク法、溶液重合法あるいは実質的に液体溶媒を用いず各モノマーを実質的にガス状に保つ気相法を採用することができる。また、連続重合、回分式重合にも適用される。スラリー重合の場合には、重合溶媒としてヘキサン、ヘプタン、ペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族または芳香族炭化水素

の単独あるいは混合物を用いることができる。

【0045】重合時条件としては重合温度が -78°C ～ 160°C 、好ましくは 0°C ～ 150°C であり、そのときの分子量調節剤として補助的に水素を用いることができる。また、重合圧力は $0\sim 90\text{ kg/cm}^2\cdot\text{G}$ 、好ましくは $0\sim 60\text{ kg/cm}^2\cdot\text{G}$ 、特に好ましくは $1\sim 50\text{ kg/cm}^2\cdot\text{G}$ が適当である。

【0046】(iv) プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体の含有量

本発明で用いるの樹脂組成物中のプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体の含有量は、 $50\sim 100$ 重量%、好ましくは $70\sim 100$ 重量%、更に好ましくは $90\sim 100$ 重量%、特に好ましくは 100 重量%である。含有量が 50 重量%未満では、樹脂組成物の上記特性を満足し難く、収縮特性や透明性が悪化する。

【0047】(2) 他のポリプロピレン系樹脂
前記プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体以外の樹脂としては、ポリプロピレン系樹脂が挙げられる。ポリプロピレン系樹脂としては、プロピレン単独重合体、プロピレン系ランダム共重合体等が挙げられ、樹脂組成物として上記特性を満たすものであれば、特に制限はない。

【0048】(3) その他の成分

本発明の効果を阻害しない範囲で、酸化防止剤、帯電防止剤、中和剤、造核剤、アンチブロッキング剤、スリッパ剤等を添加することができる。また、本発明の効果を阻害しない範囲で、より一層の収縮特性向上を目的として、プロピレン-ブテン-1共重合体、石油樹脂等、既知の収縮特性向上成分を添加することができる。

【0049】[II] フィルムの成形

本発明の熱収縮性ポリプロピレン系延伸フィルムは、前記で得られたポリオレフィン系樹脂組成物をTダイ法、インフレーション法等により溶融押出した後、公知の方法により少なくとも一軸方向以上に2倍以上に延伸して製造する。延伸倍率が2倍未満では、十分な収縮率が得られない。また、収縮率を向上させる目的から、できる限り低温で延伸することが好ましく、特に未延伸シートに予熱をかける工程がある場合は、予熱温度を成形可能な範囲内でできる限り低くすることが収縮率向上の観点から好ましい。

【0050】本発明のフィルムの厚みは特に限定されないが、 $100\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $10\sim 50\mu\text{m}$ である。さらに、本発明の延伸フィルムは単層フィルムあるいは積層フィルムとして用いても良い。積層フィルムを得る場合は、本発明で用いる樹脂組成物からのフィルムが少なくとも一層以上あればよく、積層方法としては、多層共押出法やドライラミネート法が挙げられる。

【0051】[III] 熱収縮性フィルムの用途

本発明の熱収縮性フィルムは、従来のプロピレンを主体

とするプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体よりなる熱収縮性ポリプロピレン系延伸フィルムに比べ、加熱収縮率が大幅に向上しており、各種の収縮包装用材料、例えば箱入り菓子類の収縮包装用材料、インスタント食品（ラーメン、酒パック等）容器の収縮包装用材料、乳製品飲料等の収縮包装用材料、ペットボトル用表示ラベル用材料、ビン容器用表示ラベル用材料としての実用特性を有している。また、低温収縮率が向上しているため、特に高速シュリンク包装適性に優れている。

【0052】

【実施例】本発明を以下に実施例を示して具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、実施例、比較例で用いた評価方法は、以下の通りである。

【0053】(1) MFR: JIS-K6758 (条件 230°C 、荷重 2.16 kg) に準拠して測定した。

(2) 示差走査熱量計 (DSC) による T_p 、 T_{50} : セイコー社製 DSC を用い、サンプル量 5.0 mg を採り、 200°C で5分間保持した後、 40°C まで $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の降温スピードで冷却し、更に $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温スピードで融解させて融解熱量曲線を得、得られた融解熱量曲線により T_p および T_{50} を求めた。

(3) 加熱収縮率: 延伸フィルムを $10\text{ cm}\times 10\text{ cm}$ の正形状に、その一辺がフィルム流れ方向と平行になるように切り出し、2枚の金網の間に挟み、これを 120°C に加熱したシリコンオイル槽に20秒間浸漬した。20秒経過後直ちに別途用意した 23°C のシリコンオイル槽に20秒間浸漬したのち金網よりフィルムを取りだし、フィルムの流れ方向、直交方向各々の長さを測定し、加熱収縮率を求めた。フィルムの流れ方向、直交方向の平均値をもって評価した。

【0054】実施例1

(1) プロピレン- α -オレフィン共重合体の合成

(i) ジメチルシリレンビス[1-(2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル)] ジルコニウムジクロリドのラセミ体の合成

(a) ラセミ・メソ混合物の合成

1-ブromo-4-クロロベンゼン 1.84 g (9.6 mmol) の n -ヘキサン (10 ml) とジエチルエーテル (10 ml) との溶液に -78°C で t -ブチルリチウムのペンタン溶液 (1.64 M) 11.7 ml (19.2 mmol) を滴下した。得られた溶液を -5°C で1.5時間攪拌後、この溶液に2-メチルアズレン 1.2 g (8.6 mmol) を添加して反応を行った。この反応溶液を徐々に室温まで戻しながら1.5時間攪拌した。その後、反応溶液を 0°C に冷却し、1-メチルイミダゾール $15\mu\text{ l}$ (0.19 mmol) を添加し、更に、ジクロロジメチルシラン 0.52 ml (4.3 mmol) を添加した。反応溶液を室温で1.5時間攪拌後、希塩酸を添加して反応を停止し、分液した有機相を減圧下に

濃縮し、ジクロロメタンを添加した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下に溶媒を留去した後、シリカゲル・カラムクロマトグラフィーで精製し、アモルファス状の固体2.1gを得た。

【0055】次に、上記の反応生成物1.27gをジエチルエーテル15mlに溶解し、これに -78°C で n -ブチルリチウムの n -ヘキサン溶液(1.66M)2.8ml(4.5mmol)を滴下した。滴下終了後、反応溶液を徐々に室温まで戻しながら12時間攪拌した。減圧下に溶媒を留去した後、トルエンとジエチルエーテルの混合溶媒(40:1)5mlを添加して -78°C に冷却し、これに四塩化ジルコニウム0.53g(2.3mmol)を添加した。その後、直ちに室温まで戻し、室温で4時間攪拌して反応を行った。得られた反応液をセライト上で濾過し、濾別された固体をトルエン3mlで洗浄して回収した。回収した固体をジクロロメタンで抽出し、抽出液から溶媒を留去し、ジメチルシリレンビス[1-{2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル}]ジルコニウムジクロロのラセミ・メソ混合物906mg(収率56%)を得た。

【0056】(b)ラセミ体の精製

更に、ジクロロメタン20mlに上記のラセミ・メソ混合物900mgを溶解し、100Wの高圧水銀灯を40分照射することによりラセミ体の比率を高め、その後、不溶分を濾別し、回収した濾液を濃縮乾固した。次いで、得られた固体成分をトルエン22mlと共に攪拌し、静置後に上澄み液を除去した、斯かる精製操作を4回繰り返して、残った固体成分を乾燥し、ジメチルシリレンビス[1-{2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル}]ジルコニウムジクロロのラセミ体275mgを得た。

【0057】(i i)粘土鉱物の化学処理

硫酸(96%)218.1gと硫酸マグネシウム130.4gを脱塩水909ミリリットルと混合した水溶液に市販のモンモリロナイト(クニミネ工業製、クニピアF)200.03gを分散させ、 100°C で2時間攪拌した。このモンモリロナイトの水スラリー液を固形分濃度12%に調製し、スプレードライヤーにより噴霧造粒を行って、粒子を得た。その後、この粒子を 200°C で2時間減圧乾燥した。

【0058】(i i i)触媒成分の調製

内容積1リットルの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、脱水・脱酸素したヘプタン230ミリリットルを導入し、系内温度を 40°C に維持した。ここに、トルエンにてスラリー化した化学処理粘土10gを添加した。更に別容器にてトルエン下で混合したジメチルシリレンビス[1-{2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル}]ジルコニウムジクロロのラセミ体0.15ミリモルとトリイソブチルアルミニウム1.5ミリモルを添加した。ここでプ

ロピレンを10g/hrの速度で120分導入し、その後120分重合を継続した。さらに、窒素下で溶媒を除去・乾燥し、固体触媒成分を得た。この固体触媒成分は、固体成分1gあたり1.9gのポリプロピレンを含有していた。

【0059】(i v)重合

内容積200リットルの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、十分に脱水した液化プロピレン45kgを導入した。これにトリイソブチルアルミニウム・ n -ヘプタン溶液500ml(0.12mol)、エチレン2.0kg、水素3.5リットル(標準状態の体積として)を加え、内温を 30°C に維持した。次いで、上記固体触媒成分1.45gをアルゴンで圧入して重合を開始させ、30分かけて 70°C に昇温し、1時間その温度を維持した。ここでエタノール100mlを添加して反応を停止させた。残ガスをバージし、下に示す様なプロピレン-エチレン共重合体(PP-1)13.7kgを得た。

MFR=2.58g/10分、エチレン含量=3.42重量%、 $T_p=122.7^{\circ}\text{C}$

【0060】(v)樹脂組成物の製造

ポリプロピレンパウダー100重量部に対して、ステアリン酸カルシウム0.05重量部、イルガノックス1010 0.1重量部、イルガフォス168 0.1重量部をヘンシェルミキサーで混合した後、30mm単軸押出機で造粒して樹脂組成物ペレットを得た。得られた樹脂組成物の特性は、MFRが2.5g/10分、 T_{50} が 113°C であった。

【0061】(v i)フィルムの成形

樹脂組成物を 230°C でTダイ法により溶融押出し、厚さ430ミクロンの未延伸シートを得た。得られた未延伸シートを9cm×9cmの正方形状に、その一辺が流れ方向と平行になるように切り出し、東洋精機製バッチ式二軸延伸装置にて、成形可能な最低温度の 90°C で3分間予熱をかけ、 90°C の雰囲気下、延伸速度10m/分の速度でシートの流れ方向に5倍、直交方向に5倍の倍率で同時二軸延伸を行った。更に、 90°C の雰囲気下で10秒間放置した後、延伸フィルムを取り出した。延伸フィルム成形時の成形可能最低予熱温度は、 90°C であった。得られたフィルムの加熱収縮率を測定し、その結果を表1に示した。ここで、成形可能最低予熱温度とは、5×5まで延伸することのできる予熱温度の下限値を表し、低い方が好ましい。

【0062】実施例2

樹脂成分として、実施例1の(i)～(i v)で得たプロピレン- α -オレフィン共重合体(PP-1)75重量部、MFR2.3g/10分、エチレン含量3.6重量%のプロピレン- α -オレフィン共重合体(PP-2:特開平10-7816号公報記載の収縮包装用プロピレン系樹脂フィルム用原料 $T_p=138.3^{\circ}\text{C}$)パ

ウダー25重量部を用いる以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の特性は、MFRが2.5g/10分、 T_{50} が117℃であった。また、上記樹脂組成物を用いて、実施例1の(v)と同様にして延伸フィルムを得た。延伸フィルム成形時の成形可能最低予熱温度は、95℃であった。得られたフィルムの加熱収縮率を測定し、その結果を表1に示した。

【0063】実施例3

樹脂成分として、実施例1の(i)～(iv)で得たプロピレン- α -オレフィン共重合体(PP-1)50重量部、MFR2.3g/10分、エチレン含量3.6重量%のプロピレン- α -オレフィン共重合体(PP-2：特開平10-7816号公報記載の収縮包装用プロピレン系樹脂フィルム用原料 $T_p=138.3^\circ\text{C}$)パウダー50重量部を用いる以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の特性は、MFRが2.5g/10分、 T_{50} が121℃であった。また、上記樹脂組成物を用いて、実施例1の(v)と同様にして延伸フィルムを得た。延伸フィルム成形時の成形可能最低予熱温度は、95℃であった。得られたフィルムの加熱収縮率を測定し、その結果を表1に示した。

【0064】実施例4

樹脂成分として、実施例1の(i)～(iv)で得たプロピレン- α -オレフィン共重合体(PP-1)90重量部、MFR5g/10分のプロピレン単独共重合体

(PP-3： $T_p=160.5^\circ\text{C}$)パウダー10重量部を用いる以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の特性は、MFRが2.6g/10分、 T_{50} が118℃であった。また、上記樹脂組成物を用いて、実施例1の(v)と同様にして延伸フィルムを得た。延伸フィルム成形時の成形可能最低予熱温度は、95℃であった。得られたフィルムの加熱収縮率を測定し、その結果を表1に示した。

【0065】比較例1

樹脂成分として、MFR2.3g/10分、エチレン含量3.6重量%のプロピレン-エチレン共重合体(PP-2：特開平10-7816号公報記載の収縮包装用プロピレン系樹脂フィルム用原料 $T_p=138.3^\circ\text{C}$)パウダー100重量部を用いる以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の特性は、MFRが2.3g/10分、 T_{50} が130℃であった。また、上記樹脂組成物を用いて、実施例1の(v)と同様にして延伸フィルムを得た。延伸フィルム成形時の成形可能最低予熱温度は、100℃であった。得られたフィルムの加熱収縮率を測定し、その結果を表1に示した。実施例に比べて、明らかに各温度における加熱収縮率が劣った。

【0066】

【表1】

				実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
樹脂組成物	組成	PP-1	重量%	100	75	50	90	—
		PP-2	重量%	—	25	50	—	100
		PP-3	重量%	—	—	—	10	—
	特性	MFR	g/10分	2.5	2.5	2.5	2.6	2.3
		T_{50}	℃	113	117	121	118	130
延伸フィルム 成形条件	予熱温度*1		℃	90	95	95	95	100
	延伸温度		℃	90	90	90	90	90
	延伸倍率MD		倍	5	5	5	5	5
	延伸倍率TD		倍	5	5	5	5	5
延伸フィルム	加熱収縮率 (TD/MDの平均)	80℃	%	7.5	6	7	6	5.5
		90℃	%	14	11.5	13	13	7.5
		100℃	%	26.5	23	18	19	13.5
		110℃	%	41	35.5	33.5	31	23
		120℃	%	60	52	52	50	38.5
		130℃	%	75	70.5	70.5	64	54

*1：延伸可能下限温度

【0067】

【発明の効果】本発明の熱収縮性ポリプロピレン系延伸フィルムは、従来の熱収縮性ポリプロピレン系延伸フィルムに比べ、加熱収縮率が大幅に向上し、また、低温収

縮率も向上しているため、各種の収縮包装用材料としての実用性能を有しており、特に高速シュリンク包装適性に優れている。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 J 5/18	C E S	C 0 8 J 5/18	C E S
// B 2 9 K 23:00		B 2 9 K 23:00	
B 2 9 L 7:00		B 2 9 L 7:00	

(72)発明者 瀬詰 忠司
 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケ
 ム株式会社材料開発センター内

Fターム(参考) 4F071 AA14X AA15X AA20 AA76
 AA87 AA88 AH04 BA01 BB06
 BB07 BB09 BC01
 4F210 AA11C AA11H AE01 AG01
 QC05 QG01 QG17
 4J002 BB122 BB141 BB142 BB151
 BB152 GG00
 4J028 AA01A AB00A AC01A AC28A
 BA00A BA00B BA01B BB00A
 BB00B BB01B BC15B BC16B
 BC24B BC27B BC28B CA14C
 CA22C CA30B CA30C CB33C
 CB53C CB89C CB95C DA01
 DA02 DA03 DA05 DA06 DB10C
 EA01 EB02 EB04 EB05 EB07
 EB09 EC02 EC03 GA07 GA19
 4J100 AA02Q AA03P AA04Q AA07Q
 AA15Q AA16Q AA19Q CA04
 DA24 DA43 FA10 JA58